セグレージョン焙焼-選鉱処理による ガーネライト鉱からのニッケルの回収 (第2報)*

高 橋 愛 和**

正 会 員 小 島 鴻 次 郎**

正 会 員 永 野 恭 一***

Extraction of Nickel from Garnierite by Segregation Process

Yoshikazu TAKAHASHI, Kōjirō KOJIMA and Kyōichi NAGANO

We already reported some results obtained from a series of experiments on "Extraction of Nickel from Laterites or Garnierite ores by Segregation Process"^{1)~6)}, which were carried out in a laboratory scale.

Using a rotary kiln, flotation and magnetic separation, the segregation process has been done on a semi pilot plant.

The nickel concentrates have been obtained in 85~90% Ni recovery and 12~25% Ni content.

The high Ni concentrats could be graded up to 35~40% Ni by combined process of flotation and magnetic separation.

1. 緒 言

前回の報告で^{1,2)} ガーネライト鉱をセグレージョン焙焼処理後、銅イオンで活性化して浮選すると高品位のニッケル精鉱を高収率で回収できることを述べた。

この場合は試料約 200 g をマッフル炉で焙焼したものであるが、その後約 1 kg の試料を小型回転炉（リンドー式回転還元試験装置）により試験したが、その結果についても別に発表した¹⁰⁾。

セグレージョン反応は単なる還元反応とは異なり、温度と雰囲気のみを規定しても一定の結果は得られず、焙焼装置や操作方法により金属ニッケルの析出状況が異なるので、やや大型の回転炉により実験したものでその結果について報告する。

2. 実 験 装 置

フローシートは第1図に示すが粉碎摩鉱、汙過脱水、混合造粒については、鉄鉱石のプレタイジング設備をそのまま利用した。ただし混合機でコークスと塩化カルシウムを十分に混練するために加熱式ニーダーを用いた。

試料粒度は-60 mesh、コークスは-48 mesh、造粒は容易であつた。またペレットの乾燥強度も充分であつ

て、焙焼中の粉化はほとんどみられなかつた。

焙焼設備は第2図に示す内径1.2mのロータリキルンで、各種条件の実験ができてしかも炉内の変化が観察記録できるように工夫されている。

その特長として

第1図 ガーネライト処理系統図

* 昭和42年9月23日受理

昭和42年度日本鉱業会春季大会講演において一部発表

** 工博 富士製鉄中央研究所

*** 富士製鉄中央研究所

第2図 バッチ式ロータリーキルン

(i) 間接加熱でも直接加熱でも実験できる。すなわち、バーナーと試料との間にステンレスの内筒を挿入し、内筒の内側から加熱することにより間接加熱が達せられる。また内筒を外せば直接加熱が行なわれる。

内筒は25-20ステンレスで1,050°Cまでの温度では充分に耐えられた。

(ii) 焙焼過程に試料採取孔からサンプリングして金属ニッケル粒子の生長過程を観察して最適焙焼条件の把握に役立てることができた。

(iii) 雰囲気気の調節用にガス導入孔が設けてあつて N_2 または Cl_2 ガスを富化することができるようになっているが、実際にはあまり効果はみられなかつた。ただし冷却過程で外気の浸入を防いで非酸化性に保つには役立った。

(iv) キルンの回転数は0.4~3rpmに変化できるが、低速の方が良く0.4rpmで専ら実験した。

(v) 昇温速度はガス量（プロパンガス）と空気量を自動調節して980°C/3h~980°C/7hの間で実験した。

選鉱設備としては50kg/hの容量の連続浮選設備で第3図に示すごとく2台のコンディショナーと4区FW浮選機3台を直列に使用した。また再選を目的として低磁力選鉱機（グレンダール型）と高磁力選鉱機（ソレノイド型）を使用した。

3. 供試試料および添加剤

供試試料は前回同様ニューカレドニア産ガーニェライトで、その化学組成は

Ni : 2.65% Co : 0.06% T.Fe : 10.99%
 SiO_2 : 40.44% MgO : 27.10% Al_2O_3 : 0.54%
 CaO : 0.10% Cr_2O_3 : 0.95% Ig. loss : 10.84%
 である。また還元剤として粉コークスを使用したはその成分として、Fix. C : 84.14% V.M. : 1.44% Ash :

13.42% S : 0.64% P : 0.034%である。ハロゲン化剤として市販 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を使用した。

添加量はコークス3.5~5%で多過ぎてても少な過ぎててもニッケル回収結果は悪かつた。塩化カルシウムは6~10%で10%以上になると吸湿性のため造粒が困難となり、回収成績もあまり向上しない。

なおラテライトについても実験したが、その結果については別の機会に発表する。

4. 焙 焼 法

ニッケル鉱石のセグレゲーション反応機構については多くの不明な点があるが、結果的にはニッケルが脈石から分離してコークス粒の周辺にニッケル相互が凝集して析出する現象であつて、焙焼が適当であるかどうかの判定には顕微鏡観察と一定条件での浮選結果により検討し最適条件の範囲を決め、大体再現性のある結果が得られた。

4.1 焙焼最高温度

900~1,200°C、普通980°C付近が適当であつたが、他の条件が異なると若干上下に変わる。

第3図 連続浮選系統図および浮選成績

4.2 昇温速度

最高温度に達する時間を3~7時間に変化させた。普通5時間位が適当であつたが、ペレットの大きさにより異なり、小粒または粉状の場合には早い方が成績が良かったが、その理由については明らかでない。

4.3 最高温度保持時間

0, 30, 60, 90, 120分と最高温度に達してからその温度で保持する時間を変えてサンプリングすると、Ni回収結果が異なることが明らかとなつた。一般にペレット径の大きい方が長時間保持する必要があるようであるが、上記4.1, 2の条件によつても異なる。

4.4 雰囲気の影響

直接加熱の場合は理論燃焼空気量の0.8倍、1倍、1.2倍と変えて還元性、中性、弱酸化性と変化させて実験した。また間接加熱ではN₂, CO₂, Cl₂ガスを付加してみたが、あまり効果は認められなかつた。すなわち焙焼中、特に昇温過程中には大量のガスが発生するのであまり意味はなさそうであるが、酸化性であることは悪い影響を与えることが認められた。ただし冷却過程では炉内圧が減少するので非酸化性ガスを導入する必要がある。

一方、強還元性はニッケルがセグレゲーション反応を生ずる以前にガス還元で脈石内に微小金属ニッケルとして析出するばかりでなく、鉄も還元され回収成績は悪化する。それゆゑ、中性または弱還元性雰囲気であることが必要であつて、セグレゲーション焙焼のむずかしさがある。

5. 選 鉱 方 法

5.1 浮 選

前報においてセグレゲーション焙焼により析出した金属ニッケル粒子を回収するのにニッケルよりイオン化傾向の小さい金属塩を活性剤として添加することにより、金属ニッケルの表面を添加金属塩の金属で置換析出させることにより、浮選性の小さい金属ニッケルを高収率で回収できることを述べた。実際はCuSO₄が最も効果的であつたので、専ら硫酸銅を活性剤として使用した。

キルンで焙焼したペレットを再酸化しないように冷却し（水中投入またはN₂気流による）、ボールミルで60 mesh以下に粉碎し、それを第1コンディショナーで約60°Cに保ちながらCuSO₄を約3 kg/t添加し、滞留時間約30分間よくかくはんした。つぎに第2コンディショナーで、イソアミルザンセート約1 kg/t加えて浮選機に流した。pHは5.6~6.5でやや酸性とした。

粗選は鉱液濃度約25%、清掃浮選では6%、精選では10%であり、浮選温度は50~60°Cに保つた。起泡剤はパインオイルを使用した。その他の操作は通常の硫化鉄の浮選と変わるところはない。浮選試薬の添加量がや

や多いが、これはコークスや粘土鉱物による吸着のため消費せられる影響と思われるが、もつと少なくすることはできるものと思われる。

この連続浮選の結果を第1表と第2表に示すが、以前の机上実験の成績と同程度に高品位の精鉱が高収率で得られた。

第1表 連続浮選成績（その1）

中間 Ni 品位 %			精 鉱	片 刃	尾 鉱
粗 掃 精	掃 選 選 選	選 選 選 選	8.24%	---	---
			↓	1.63%	0.60%
13.55%			4.37%		
備 考			精 鉱	粗選へ返し	廃 棄
最 終 産 物			重量歩留	Ni 品位	Ni 回収率
精 尾	鉄 鉱	鉄 鉱	27.8	13.55	89.7
			72.2	0.60	10.3

第2表 連続浮選成績（その2）

中間 Ni 品位 %		精 鉱	片 刃	尾 鉱
粗 掃 精	選 選 選	15.52	—	—
		21.77	2.68	0.40
最 終 産 物		重量歩留(%)	Ni 品位(%)	Ni回収率(%)
精 尾	鉄 鉱	12.7	21.77	88.8
		87.3	0.40	11.2

第1表と第2表は若干焙焼条件、浮選条件が異なつた実験で、試験条件を揃えると再現性は比較的良好であつた。

5.2 磁 選

金属ニッケルは強磁性体であるので磁選も可能であるので、グレンダール型磁選機、デービス磁選機、ソレノイド型磁選機により、それぞれ分離した結果を第3表に示す。

第3表 各種磁選機による分離結果

磁 選 機	磁場の強さ (ガウス)	産 物	重量歩留 (%)	Ni 品位 (%)	Ni 回収率 (%)
デービス	5,000	精 鉄	22.55	10.35	90.86
		尾 鉄	77.45	0.28	9.14
グレンダール	1,200	精 鉄	4.5	22.00	37.1
		尾 鉄	95.5	1.76	62.9
ソレノイド	12,000	精 鉄	24.88	8.76	83.81
		尾 鉄	75.12	0.56	16.19

この結果から磁選法が浮選法に劣るとは結論し難いが、(i)大量処理のできる湿式高磁力選鉱機が開発されていない。(ii)余剰コークス（添加コークスの約3%）の回収ができない。(iii)大量の水を使用せねばならない。(iv)ラテライトのごとく鉄含有量の多い原鉱石の場合は鉄との分離困難。(v)選鉱度*が浮選よりも劣る。等の理由により主選としては浮選の方が適当と考えられる。しかし磁選によりコークスを分離できる点や、高磁

* 選鉱度 = $\frac{100(\text{精鉄品位} - \text{粗鉄品位})(\text{粗鉄品位} - \text{尾鉄品位})}{\text{粗鉄品位}(\text{精鉄品位} - \text{尾鉄品位})(100 - \text{粗鉄品位})} \times 100$

力にすると浮選では回収困難な微粒 Ni も回収できる可能性があるため、浮選精鉱または尾鉱の再選用として利用すれば効果あるものと考えられる。

5.3 浮選精鉱の磁選

浮選精鉱中にはコークスが10~20%含まれている。また Ni 品位も12~25%で、精鉱を直接利用する場合にはコークスが多過ぎたり、品位が低過ぎる欠点があるので精鉱を磁選した。その結果を第4表に示す。

第4表 浮選精鉱の磁選結果

産物	Ni%	Fe%	C%	wt%	Ni 回収率	備考
浮選精鉱	16.24	18.93	16.51	100	—	—60mesh, ソレノイド磁選機2回使用
磁選精鉱	34.91	32.66	7.19	36.8	75.9	—
中間物	18.72	20.87	15.70	18.0	19.7	—
尾鉱	1.62	8.48	24.88	45.2	4.4	—
浮選精鉱	18.36	13.73	14.53	100	—	—150mesh, デービス磁選機使用
磁選精鉱	47.09	23.00	6.43	38.1	98.3	—
尾鉱	0.51	8.04	19.60	61.9	1.7	—

この結果からコークスをある程度除去し、品位を向上させることが分つた。なお磁選尾鉱中には大量のコークスと少量のニッケルが含まれているので、焙焼原鉱にもどして再利用することも可能であろう。

5.4 浮選尾鉱の磁選

第1表および第2表の連続浮選した尾鉱をソレノイド磁選機で再選した結果を第5表に示す。

第5表 浮選尾鉱の磁選結果

	重量歩留 %	Ni 品位 %	Ni 回収率 %
浮選尾鉱	—	0.58	—
磁選精鉱	20.0	1.28	47.1
尾鉱	80.0	0.36	52.9
浮選尾鉱	—	0.44	—
磁選精鉱	9.0	1.45	29.1
尾鉱	91.0	0.35	70.9

この結果尾鉱中のは Ni は 0.35~0.36% 低下し、全体としての Ni 回収率は 92~95% に向上する。ただしこの再選した精鉱を焙焼原鉱にもどして再使用するのが有利であるかどうかは別問題である。

浮選尾鉱から磁選である程度 Ni が回収できるのは、焙焼過程で粒子生長が不十分で微粒の状態で存在している金属 Ni, または脈石中に析出した金属 Ni が存在している、それが、高磁場で磁選することにより回収されたことを示すもので、顕微鏡観察によつても認められる。尾鉱は一応 Ni 0.60% まで下げることができ、片刃は原鉱石へもどすと考えれば Ni 歩留 84% 程度が得られることになるが、装入鉱石の約1/2量の片刃を再焙焼することは焙焼費が約35% 上昇することになり、直接加熱の利益が相殺される。

なぜ大量の片刃が生ずるのかを検討すると、顕微鏡観察によると間接加熱の場合と比較して金属ニッケル粒子が微細であり、脈石中に残留している。すなわち、いわゆるセグレグーション反応よりも、直接ガス還元が進行していると考えられる。

6. 直接加熱焙焼

燃焼生成ガスをやや還元性とするために空気過剰率 0.8 にしてパーナードで直接加熱した。その時の雰囲気ガス組成は CO₂ 10%, CO 4.2%, O₂ 0.2% であった。昇温速度 1,000°C/1.5 h, 最高温度 1,200°C で焙焼したペレットを前記同様に浮選したが Ni 歩留が 62.5% と低いので、片刃および尾鉱を粉碎して磁選をした結果、第6表の結果が得られた。

第6表 直接加熱焙焼鉱の選鉱結果

	重量歩留 %	Ni 品位 %	Ni 回収率 %
浮選精鉱	11.50	12.77	52.9
中間物	11.39	2.34	9.6
尾鉱	77.11	1.35	37.5
中間物および尾鉱を粉碎した結果			
磁選精鉱	1.93	8.67	6.5
片刃	35.38	2.30	29.4
尾鉱	51.19	0.60	11.2
精鉱合計	13.43	12.18	59.4

7. 浮選産物

セグレグーション焙焼によりガーニェライトがどのように変化を受け浮選により金属ニッケル以外の成分がどのように分離せられたかを知る目的で、化学分析および X 線回折により浮選産物を調べた。化学分析結果を第7表に示す。Ni および M. Fe の 82~85% は精鉱に FeO, SiO₂, MgO の 82~83% は尾鉱にコンセントレートしている。またコークスの 95%, 浮選試薬の Cu, S の大部分は当然精鉱に集まっていることが分る。

第7表 浮選産物の組成と分布

化学組成	産物 (I)		精鉱中 への歩留	産物 (II)		精鉱中 への歩留
	精鉱	尾鉱		精鉱	尾鉱	
Ni	17.01	0.56	81.9	18.36	0.58	82.8
T. Fe	12.95	8.94	25.7	13.73	9.18	26.2
M. Fe	7.48	0.18	86.0	8.71	0.17	88.5
FeO	4.76	8.79	18.0	4.81	9.25	17.5
Fe ₂ O ₃	2.53	2.76	19.1	1.83	2.60	19.9
SiO ₂	26.02	45.72	18.4	26.04	45.60	18.4
MgO	12.63	32.99	16.2	14.87	32.76	16.7
CaO	0.29	1.15	25.1	1.18	5.58	14.1
C	16.00	0.074	96.9	14.53	0.084	96.3
Cu	0.74	0.015	87.6	0.72	0.015	88.3
S	0.247	0.059	41.5	0.202	0.062	37.3

X 線回折では精鉱中の M. Fe は確認できなかったが恐らく Fe-Ni の形になっているものと思われる。尾鉱の鉱物成分は Silica, Enstatite, Olivine が確認できた。Cu および S は浮選試薬の添加量により、また C はコークスの使用量と焙焼条件により大きく変わる。

8. 考察

セグレグーション反応機構については不明な点が多いが、ガーニェライト中に分散して存在しているニッケルが塩化物として移動して脈石外のところで還元して析出し、凝集することが必要である。

第8表 1,200°Kにおける標準生成自由エネルギー(kcal/mol)

(A) 反応ガスの生成		
(1)	$\text{CaCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{Cl}_2$	+26,829
(2)	$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaO} + 2\text{HCl}$	+17,768
(3)	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	-15,418
(B) NiCl_2 の生成		
(4)	$\text{NiO} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 + \text{CaO}$	+124,209
(5)	$\text{NiO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	-125
(6)	$\text{NiO} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+5,279
(7)	$\text{NiO} + \text{Cl}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 + \text{CO}$	+4,556
(8)	$\text{NiO} + \text{Cl}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 + \text{CO}_2$	-42,724
(9)	$\text{NiO} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-43,474
(C) 金属 Ni の生成		
(10)	$\text{NiCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{Cl}_2$	+30,314
(11)	$\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{HCl}$	-18,438
(12)	$\text{NiO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{CO}_2$	-11,790
(13)	$\text{NiO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	-12,640

しかるに第8表の生成自由エネルギーで示されるごとく、920°C付近では、(8),(9)式のごとく NiCl_2 の生成と同時に(12),(13)式の直接還元によるニッケルの析出も起こり得るわけである。(8),(9),(11)式の反応のみが生じて(12),(13)式の反応を防ぐことは非常にむずかしいが、反応速度の点を考慮すると、焙焼温度、昇温速度、雰囲気調節、塩化カルシウムおよびコークスの量等の条件を適当に選定することにより、本実験のごとく目的が達せられる。

写真1に焙焼ペレットをそのまま研磨して金属ニッケルの析出状態を示しているが、コークスの周辺に凝集している部分と、コークスと離れてはいるが脈石から分離して析出しているニッケルと、写真では明瞭でないが、

写真1 焙焼ペレット中の析出ニッケル

脈石中に1 μ以下の微粒子として分散析出したニッケルが認められる。

写真2は浮選精鉱を固結して研磨した試料であり、写真3はコークス周辺部またはコークス内部に析出した金

写真2 浮選精鉱中のニッケル粒子
(下は油浸) 写真3 コークス周辺に析出した金属ニッケル
(下は油浸)

属ニッケルを示すものである。

コークス周辺および内部で析出したものは塩化ニッケルガスが固体炭素に接触または高い濃度の還元ガスにより金属ニッケルを析出した部分であり、脈石中のニッケルは塩化ニッケルとして揮発移動することなく還元ガスの浸入により還元析出した部分であり、脈石外でコークスから離れたものは塩化ニッケルのガス還元で析出した部分であると考えることができる。

塩化ニッケルの昇華温度は973°Cであるので、塩化ニッケルガスを十分に脈石外にセグレートさせるには980°C付近まで昇温することが必要であろう。

一方塩化カルシウムの分解開始温度は、乾空気中では840°C、湿空気中では830°Cであるが、シリカと共存している場合は720°C、アルミナと一緒に時は800°Cであるといわれていて、われわれの実験とも一致している⁹⁾。

したがって720°Cから980°Cまでの間の昇温速度が非常に重要と思われるが、実際はさらに複雑な反応が行なわれていて、現段階では実験的に最適焙焼条件を見出す以外にはないであろう。それゆえ炉の型式、大きさ等によつてセグレゲーションの程度は異なる可能性はある。したがってセグレゲーション反応機構の解明が今後の研究課題であろう。

また工業化のためには直接加熱の方が有利と考えられるが、間接加熱の場合以上に焙焼条件の影響が大きく、今後の問題として残されている。

8. 総 括

以上内径 1,200mm のバッチ式ロータリキルンでガーニエライト鉱のセグレゲーション焙焼した後、浮選および磁選によりニッケルを回収する実験をした結果、以前に発表した机上実験結果と同様に良好な結果が得られた。

直接加熱方式でも実験したが、間接加熱よりも操作はむずかしく、分離成績は劣るので今後の研究課題であろう。

選鉱法としては、磁選よりも浮選の方が効果的であつたが、浮選精鉱の再選用として磁選を併用することは極めて効果的であると考えられる。

セグレゲーション機構を考察したが、不明の点が多くその解明は今後の本法の発展のために非常に重要な問題になるものと思われる。

参 考 文 献

- 1) I. Iwasaki et al : A. I. M. E. Trans. 235, (1966) 308
- 2) 高橋他：日鉱誌 **82**, (1966) 230
- 3) " 鉄と鋼 **52**, (1966) 290
- 4) " " **51**, (1965) 1782
- 5) " " **52**, (1966) 1310
- 6) " " **52**, (1966) 287
- 7) 鈴木他：日鉱誌 **81**, (1965) 255
- 8) 岡 元：日鉱誌 **79**, (1963) 204
- 9) " " **81**, (1965) 259
- 10) 高橋他：鉄と鋼 **53**, (1967)